1. Ueber die Synthese von Oxycumaron- und Oxythionaphtencarbonsäuren

2. 1-Aryl-3-oxypyridinium-Verbindungen aus Furyl-α-arylketonen und aus Furil

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Heinrich Leditschke
aus Frankfurt am Main

1936

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

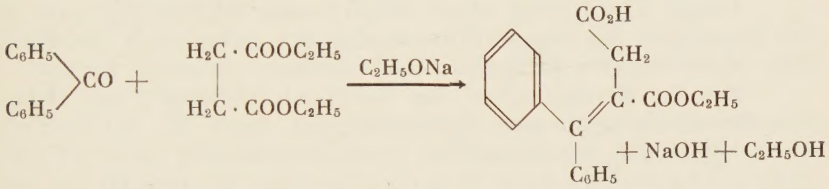
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547420_0054

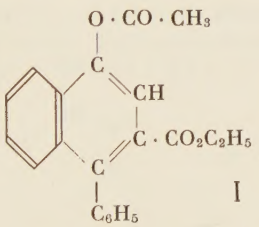
Theoretischer Teil.

Ueber die Synthese von Oxycumaron- und Oxythionaphtencarbonsäuren.

H. Stobbe[1]) hat durch Kondensation von Benzophenon mit Bernsteinsäurediäthylester und trockenem Natriumäthylat den $\gamma\gamma$-Diphenylitaconsäure-b-monoäthylester nach folgender Gleichung erhalten:



Kettner[2]) konnte durch Erhitzen des $\gamma\gamma$-Diphenyl-itaconsäure-b-monoäthylesters mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat den Äthylester der 1-Phenyl-4-acetoxy-naphtalin-2-carbonsäure I erhalten:



I

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war, die Kondensation von aromatischen Ketonen mit Bernsteinsäurediäthylester auch auf heterozyklische Verbindungen, wie Furyl-aryl-ketone, Benzoyl-pyrrol und Benzoyl-thiophen, zu übertragen. Die entstandenen Itaconestersäuren sollten dann nach Kettner's Methode in Oxycumaron-, Oxyindol- und Oxythionaphtencarbonsäuren übergeführt werden.

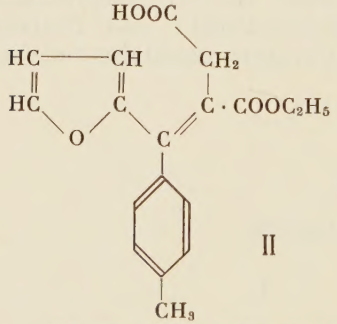
---

[1]) A. **308**, 89 (1899).
[2]) Dissert. Frankfurt a. M., (noch unveröffentlicht).

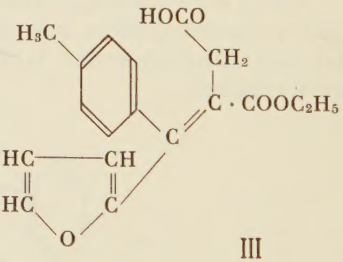
Bei dem einfachsten Furyl-aryl-keton, dem Benzoyl-furan[3]), konnten in jeder Reaktionsstufe nur harzige Stoffe erhalten werden, aus denen keine kristallinen Produkte zu isolieren waren. Das Endprodukt, in dem die 4-Oxy-7-phenyl-cumaron-6-carbonsäure und die 1-Furyl-4-oxy-2-naphtoesäure zu erwarten waren, wurde deshalb in alkalischer Lösung mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt, um obige Phenolcarbonsäuren vielleicht in Form gut kristallisierter Azo-verbindungen abzuscheiden. Das Verfahren, das sich später bei der Oxythionaphten-carbonsäure und Thienyl-oxy-naphtoesäure bewährte, führte aber in diesem Fall zu keinem Erfolg. Es entstand wohl ein dunkelrotes Gemisch von Azo-farbstoffen, aus dem aber kein einheitlicher, kristalliner Stoff zu isolieren war.

Durch Einführung einer Methyl- oder Methoxylgruppe in den Phenylrest des Benzoyl-furans dagegen, konnten in der Endstufe ohne weiteres kristalline Verbindungen erhalten werden.

Bei der Kondensation von Furyl-p-tolyl-keton[4]) mit Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat nach H. Stobbe[1]) waren die beiden stereoisomeren (Aethylenisomerie) $\gamma\gamma$-Furyl-tolyl-itaconsäure-β-äthylester II und III zu erwarten:



II



III

Da es nicht gelang, das Gemisch der beiden Säuren von Nebenprodukten zu trennen, wurde das Rohprodukt, ein dunkel-

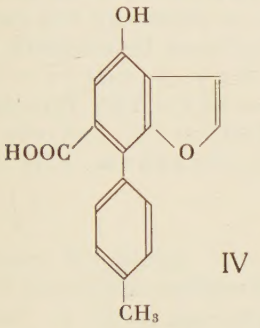
---

[3]) Marquis, C. r. 129, 111 (1899); Bl. [3] 23, 33; A. ch. [8] 4, 276.

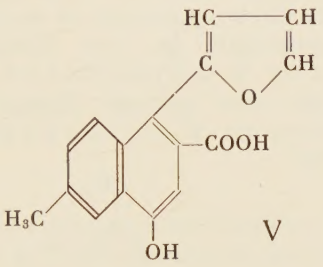
[4]) N. Maxim u. S. Popesco, Bul Soc. Chim. România 1934, 89. C. 1935 218; British Chemical Abstracts 1935, 626. Die Darstellung dieses Ketons wurde erst im Zentralblatt referiert, nachdem ich es schon nach etwas anderer Art gewonnen hatte. Während N. Maxim u. S. Popesco das Keton als gelbliches Oel beschreiben, konnte ich es in weißen Kristallen erhalten.

braunes Oel mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat erhitzt und dann mit 2-fach normaler Natronlauge verseift.

Aus dem Verseifungsprodukt konnten zwei isomere Stoffe isoliert werden, für die nach theoretischen Ueberlegungen und nach den vorliegenden Analysen nur die Formeln IV und V in Frage kamen. Es war also zu ermitteln, welcher von den beiden erhaltenen Stoffen die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure IV, welcher die 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure V war.

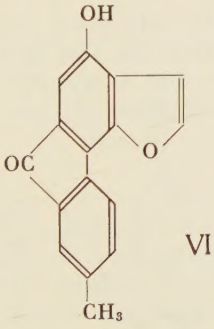


IV



V

Der Konstitutionsbeweis für die beiden Verbindungen wurde auf folgende Weise geliefert: Genau so, wie durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf o-Phenyl-benzoesäure[5]) das einfache Fluorenon entsteht, erhält man durch Eintragen der Verbindung IV in konzentrierte Schwefelsäure, ein substituiertes Fluorenon, das rote 2-Methyl-7-oxy-5-6-furo-fluorenon VI



VI

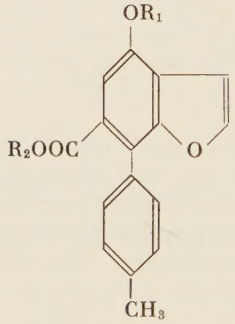
Wie ein Blick auf Formel V zeigt, ist ein Ringschluß zu einem Fluorenon bei dieser Verbindung unmöglich. Durch Ein-

[5]) B. **36**, 881 (1903).

wirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf V konnte auch nur ein harziges Reaktionsprodukt erhalten werden.

Die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure IV kann nur aus dem $\gamma\gamma$-Furyl-tolyl-itaconsäure-β-äthylester II, in dem Carbäthoxy- und Tolyl-Rest in cis-Stellung zueinander stehen, entstanden sein; die 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure V dagegen nur aus dem Itaconsäure-β-äthylester III, mit Carbäthoxy- und Furyl-Rest in cis-Stellung.

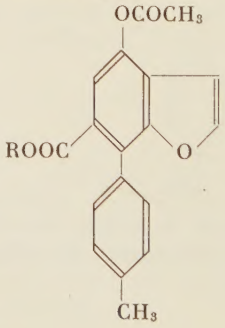
Bei dem Versuche, die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure mit Diazomethan sowohl in der Oxygruppe zu veräthern wie auch in der Carboxylgruppe zu verestern, entstand trotz Ueberschuß an Diazomethan in der Hauptsache 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester VII. Daneben wurde eine geringe Menge des 4-Methoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylesters VIII erhalten.



$R_1 = H \quad R_2 = CH_3$ VII

$R_2 = CH_3 \quad R_1 = CH_3$ VIII

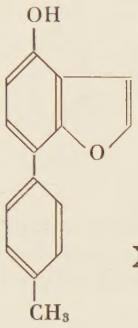
Die freie Säure IV wie auch der Methylester VII wurden durch Essigsäureanhydrid in die 4-Acetoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure IX und in den 4-Acetoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester X übergeführt.



$R = H$ IX

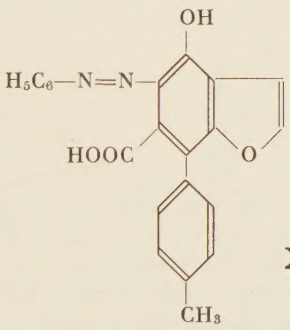
$R = CH_3$ X

Durch Dekarboxylierung der 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure mit Chinolin und Kupferbronce nach der Methode von Shepard, Windslow u. Johnson[6]) entstand das 4-Oxy-7-tolyl-cumaron XI



XI

Durch Kupplung von 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure IV mit Benzoldiazoniumchlorid bildete sich der dunkelrote Azofarbstoff 5-Benzol-azo-4-oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure XII

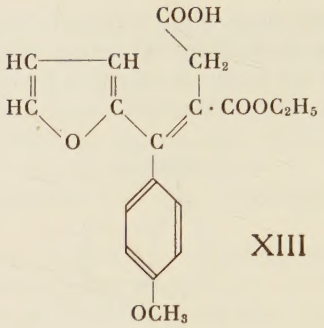


XII

Bei der Kondensation von Furyl-p-anisyl-keton[4]) mit Bernsteinsäure-diäthylester und Natriumäthylat nach H. Stobbe[1]) konnte der $\gamma\gamma$-Furyl-anisyl-itaconsäure-b-äthylester XIII in Form von weißen Nadeln isoliert werden. Carbäthoxy- und p-Anisyl-Rest stehen bei dieser Itaconestersäure XIII in cis-Stellung zueinander.

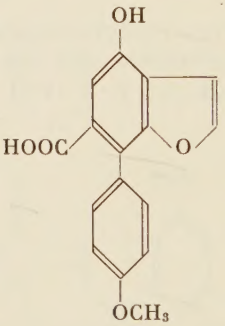
---

[6]) Am. Soc. **52**, 2083 (1930).



XIII

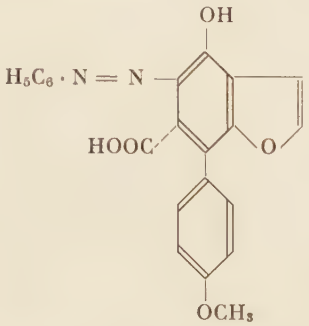
Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat wurde aus dem $\gamma\gamma$-Furyl-anisyl-itaconsäure-β-äthylester XIII die Acetylverbindung der 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure XIV erhalten.



XIV

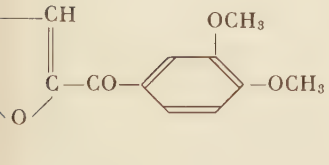
Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Säure XIV konnte das 2-Methoxy-7-oxy-5-6-furofluorenon, das bei der Orthostellung von Carboxyl- und Anisyl-gruppe zu erwarten war, nicht isoliert werden. Beim Aufgießen des Reaktionsproduktes auf Eis bildete sich eine rote Lösung, aus der sich kein festes Produkt abschied. Die Schwefelsäure scheint in diesem Falle die Bildung wasserlöslicher Sulfosäuren des Fluorenons zu verursachen. Die 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure zeigt dieselben Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure wie die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure. Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure tritt bei beiden Säuren zuerst Grün- dann Rotfärbung auf. Die Säure XIV ist deshalb als Cumaronsäure charakterisiert; gleichzeitig ist damit die Raum-Formel für die Itacon-estersäure XIII bewiesen.

Durch Kupplung der 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure XIV mit Benzoldiazoniumchlorid wurde der dunkelrote Azofarbstoff 5-Benzol-azo-4-oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure XV erhalten.

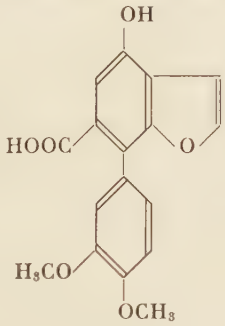


XV

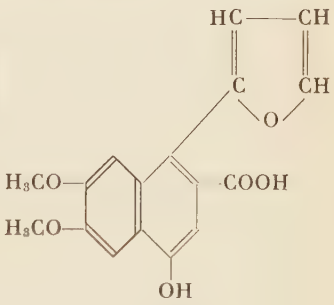
Auch das bisher unbekannte Veratroyl-furan XVI, dargestellt aus Veratrol[7]) und Brenzschleimsäurechlorid[8]) ließ sich nach der Methode von H. Stobbe[1]) mit Bernsteinsäurediäthylester kondensieren. Da in diesem Falle die Itaconestersäuren nicht zu isolieren waren, wurde das Rohprodukt mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat behandelt und anschließend mit 2-fach normaler Natronlauge verseift. Ich erhielt eine kristallisierte Substanz, der die Formel XVII oder XVIII zukommen konnte.



XVI



XVII



XVIII

Der erhaltene Stoff löste sich in konzentrierter Schwefelsäure, genau wie die 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure XIV und die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure IV, zuerst mit

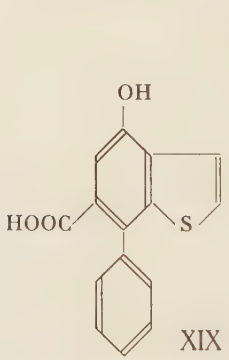
---

[7]) Soc. 1889, 1649.
[8]) Baum, B. **37**, 2951 (1904).

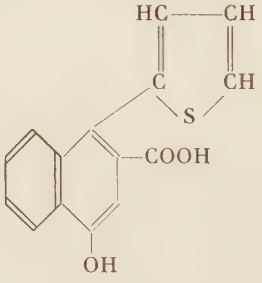
grüner Farbe, die dann in eine braunrote überging. Nach mehrstündigem Stehen in konzentrierter Schwefelsäure wurde auf Eis gegossen. Es schieden sich, wie bei dem analogen Versuch mit der 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure IV rote Flocken ab. Die erhaltene Substanz ist also die 4-Oxy-7-veratryl-cumaron-6-carbonsäure XVII.

Ich habe dann weiter versucht, α-Benzoyl-pyrrol, erhalten nach der Vorschrift von Oddo[9]), mit Bernsteinsäurediäthylester nach H. Stobbe[1]) zu kondensieren; es wurde aber das Ausgangsmaterial wieder zurückerhalten. Auch mit Kaliumäthylat als Kondensationsmittel, sowie durch längeres Erhitzen mit Natriumäthylat konnte keine Kondensation erzwungen werden.

Als letzte wurde die Kondensation von α-Benzoyl-thiophen[10]) mit Bernsteinsäurediäthylester untersucht. Die Itaconestersäuren daraus waren nicht kristallisiert zu erhalten; sie wurden deshalb mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat erhitzt und das Reaktionsprodukt mit 2-fach normaler Natronlauge verseift. Das Endprodukt mußte dann nach den bisherigen Erfahrungen, ein Gemisch von 4-Oxy-7-phenyl-thionaphten-6-carbonsäure XIX und 1-Thienyl-4-oxy-2-naphtoesäure XX sein.



XIX

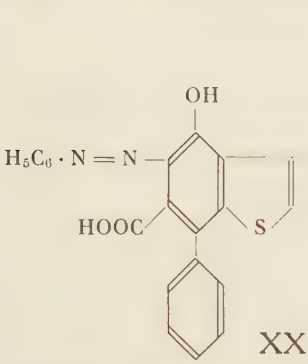


XX

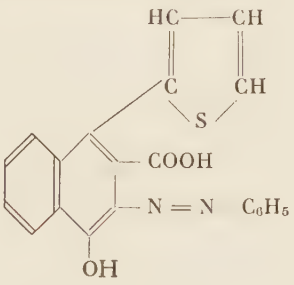
Aber auch diese beiden Verbindungen ließen sich nicht in kristalliner Form abscheiden. Es wurde deshalb das Rohprodukt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung gekuppelt; dieser Weg führte zum gewünschten Erfolg. Es konnte ein einheit-

[9]) B. 43, 1018 (1910) G. 40II 362 G. 42I 730.
[10]) G. Stadnikoff u. I. Goldfarb B. 61, 2341—42 (1928).

licher Azofarbstoff in grünen, metallglänzenden Kristallen, die sich in Alkohol mit roter Farbe lösen, erhalten werden. Diesem kommt nach der Analyse entweder die Formel XXI oder XXII zu.



XXI



XXII

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Farbstoff unter Eiskühlung konnte nur ein schwarz gefärbtes Produkt erhalten werden. Es ist also noch ungewiß, ob der erhaltene Farbstoff eine 5-Benzol-azo-4-oxy-7-phenyl-thionaphten-6-carbonsäure XXI oder eine 3-Benzol-azo-1-thienyl-4-oxy-2-naphtoesäure XXII ist.

Durch Vergleich der Absorptionsspektren, des bekannten 5-Benzol-azo-4-oxy-thionaphtens[11]) und des erhaltenen Farbstoffs, ist vielleicht eine Zuordnung zu Formel XXI oder XXII möglich.

---

[11]) Alfred Biedermann B. **19**, 1618 (1886).

Experimenteller Teil.

A. Kondensationsversuche mit α-Acyl-furanen.

1. Kondensation von Benzoyl-furan[1]) mit Bernsteinsäurediäthylester.

Man gibt die Lösung von 8,6 g Benzoyl-furan in 8,7 g Bernsteinsäurediäthylester ($^1/_{20}$ Mol) zu trockenem Natriumäthylat, das nach H. Stobbe[2]) aus 2,3 g Natrium ($^1/_{10}$ Mol) und 4,6 g absolutem Alkohol ($^1/_{10}$ Mol) bereitet wurde. Es tritt starke Erwärmung auf; zuletzt Verflüssigung der braunen Masse. Man läßt 24 Stunden stehen, erwärmt dann noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Dann löst man das dunkelbraune Reaktionsprodukt in Wasser; äthert drei mal aus, um Neutralteile zu entfernen und säuert mit konzentrierter Salzsäure an. Ueber der wässrigen Schicht scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, das mit Aether aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet wird. Nach Verdampfen des Aethers erhält man 10,6 g eines dunkelbraunen Oels, das weiter verarbeitet wird. An Neutralteilen werden 2,6 g gewonnen; dunkelbraunes Oel, aus dem keine kristallisierten Stoffe zu erhalten waren.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Kondensationsprodukt.

10,6 g des vorher erhaltenen Kondensationsproduktes, das die Itacon-estersäuren enthalten muß, wird mit 21 g Essigsäureanhydrid und 2,6 g wasserfreiem Natriumazetat zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird überschüssiges Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser über Nacht tehen gelassen. Man erhält ein schwarzbraunes Oel, das gleich weiter verseift wird.

Verseifung.

Das dunkle Oel wird zwei Stunden mit 200 ccm 2-fach normaler Natronlauge zum Sieden erhitzt; die dunkelbraune Lösung filtriert und nach dem Erkalten mit $^1/_{20}$ Mol p-Toluidin gekuppelt. (Vergleiche nähere Angaben bei der Kupplung der Oxy-thionaphten-carbonsäure.) Es entsteht eine dunkelrote Lösung, aus

---

[1]) Marquis, C. r. 129, 111 (1899).
[2]) A. 308, 89 (1899).

der beim Ansäuern mit Salzsäure ein dunkelroter Niederschlag sich abscheidet, aus dem aber kein kristallisierter Farbstoff zu erhalten war.

Furyl-p-tolyl-keton.

86 g Brenzschleimsäurechlorid, dargestellt nach E. Baum[3]), werden in 200 ccm Toluol gelöst und 97 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid während einer Stunde in kleinen Portionen zugegeben. Es wird dabei gut gerührt; außerdem wird so langsam Aluminiumchlorid zugegeben, daß die Temperatur von 50° nicht überschritten wird. Dann wird noch 3 Stunden auf 50°—60° erwärmt. Dann kühlt man ab, gießt auf Eis und versetzt mit 60 ccm conzentrierter Salzsäure. Es scheidet sich eine braune, ölige Schicht über der wässrigen ab. Man destilliert das überschüssige Toluol mit Wasserdampf ab; äthert den Destillationsrückstand 3 mal aus und trocknet mit Chlorkalzium. Nach Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein dunkelbraunes Oel, das im Vakuum destilliert wird. K. P. $_{23}$ der Hauptmenge 180°—184°. Ausbeute 96,5 g = 79% hellgelbes Oel, Nachlauf K. P. $_{20}$ = 190° bis 220° hellbraunes Oel; Ausbeute 11 g (9%). Die Hauptmenge K. P. $_{23}$ = 180°—184° wurde nochmals im Vakuum destilliert. Das hellgelbe Destillat erstarrte nach mehrtätigem Stehen bei 10°—12° und Anreiben zu einer weißen Kristallmasse, die aber noch ölige Bestandteile enthält. Nach dem Pressen auf Ton erhält man rein weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 41°—42°.

N. Maxim und S. Popescu[4]) stellen das Furyl-p-tolylketon dar durch Eintropfen einer Lösung von Brenzschleimsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff in das Gemisch von Toluol, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff. Nach 10-stündigem Erhitzen wurde mit Eiswasser zersetzt. Die genannten Verfasser beschreiben das Furyl-p-tolyl-keton als gelbliches Oel vom K. P. $_{30}$ = 191°, K. P. $_{14}$ = 161°. Das Keton zeichnet sich durch schlechtes Kristallisationsvermögen aus; bei meinen Versuchen konnte ich es aber durch Impfen mit den einmal erhaltenen Kristallen jedesmal zum Kristallisieren bringen.

Kondensation von p-Tolyl-furyl-keton[4]) mit Bernsteinsäureester.

Zu trocknem Natriumäthylat, aus 6,9 g Natrium ($^3/_{10}$ Mol) und 13,8 g absoluten Alkohol nach H. Stobbe[2]) dargestellt, läßt man die Lösung von 27,9 g p-Tolyl-furyl-keton ($^3/_{20}$ Mol) in 26,4 g Bernsteinester zutropfen. Man rührt öfters gut um und läßt

[3]) B. **37**, 2951.
[4]) British Chemical Abstracts 1935, 626; C 1935, 218.

24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad, löst unter Erwärmen in etwa 200 ccm Wasser auf. Die dunkelbraune Lösung wird 3mal ausgeäthert, um Neutralteile zu entfernen. Die Restlösung wird mit konzentrierter Salzsäure kongosauer gemacht. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, das in Aether aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet wird. Nach dem Verdampfen des Aethers verbleibt ein dunkelbraunes Oel, aus dem keine feste Substanz zu isolieren war.

Ausbeute: 38,9 g schwarzbraunes Oel
Neutralteile: 8 g.

Ringschluß der Tolyl-furyl-itacon-estersäuren zur 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure und 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure.

38,9 g des schwarzbraunen Oels, das durch Kondensation von p-Tolyl-furyl-keton mit Bernsteinsäure-ester erhalten wurde, werden mit 78 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumazetat 2 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird der größte Teil des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser über Nacht stehen gelassen. Aus dem schwarzbraunen Oel ließ sich keine Acetylverbindung isolieren; es wurde deshalb direkt zu den freien Säuren verseift.

Verseifung.

Die schwarzbraune, ölige Acetylverbindung wird mit 500 ccm 2-fach normaler Natronlauge 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert dann von harzigen Bestandteilen ab, säuert das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure an, nimmt mit Aether und Methylenchlorid die ausfallende braune, harzige Masse auf und trocknet mit Chlorkalzium. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt 34,6 g dunkelbraunes Harz.

A. Isolierung der 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure. IV

Das dunkelbraune Harz wird mit 50 ccm Benzol aufgekocht; es scheiden sich aus der Lösung Flocken ab, die abgesaugt und mit Benzol gut gewaschen werden. Es hinterbleibt dann ein fast weißer Rückstand. Ausbeute: 4,6 g (11,2%). Der weiße Rückstand wird aus wenig Eisessig umkristallisiert. Man erhält 4 g (9,7%) farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 234°. Die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure ist schwer löslich in Benzol, Petroläther und Chloroform; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich zuerst mit grüner Farbe, die einer roten weicht.

0,0246 g Subst. 0,0644 g CO_2 0,0092 g H_2O
$C_{16}H_{12}O_4$ (268) Ber. C 71,64% H 4,48%
Gef. C 71,40% H 4,48%

4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester. VII

2 g 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure (F. P. 234°) werden in 10 ccm Methanol gelöst und unter Eiskühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis Sättigung erreicht ist. Man läßt über Nacht stehen; es scheiden sich 1,2 g des Esters als weiße Kristalle ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol zeigt der Ester den Schmelzpunkt 166°.

4,510 mg Subst. 11,910 mg CO_2 2,010 mg H_2O
$C_{17}H_{14}O_4$ (282) Ber. C 72,34% H 4,96%
Gef. C 72,02% H 4,99%

B. Isolierung der 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure. V

Das Filtrat von A wird auf etwa 50 ccm eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich dann aus der schwarzbraunen Lösung Kristalle ab, die abgesaugt und mehrmals mit kleinen Mengen Benzol gut ausgewaschen werden. Man erhält dann ein fast weißes Produkt, das den Schmelzpunkt 191° zeigt. Ausbeute: 4,0 g = 9,7%. Um die reine 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure zu gewinnen, wurde das Rohprodukt über den Ester gereinigt.

a.) 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure-methylester.

2 g des Rohproduktes der Furylnaphtoesäure (F. P. 191°) werden in 10 ccm Methanol gelöst und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung. Man läßt 24 Stunden stehen; es scheidet sich dann 1,2 g des Esters in schönen Kristallen ab, die den Schmelzpunkt 203° zeigen. Aus Toluolsprit kristallisiert der Ester in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 206°, die schwer löslich in Alkohol und Methanol sind. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert, ohne daß sich der Schmelzpunkt änderte.

0,0361 g Subst. 0,0958 g CO_2 0,0162 g H_2O
$C_{17}H_{14}O_4$ (282) Ber. C 72,35% H 4,96%
Gef. C 72,37% H 5,02%

b.) 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure. V

0,5 g des Esters (F. P. 206°) werden mit 0,2 g Natriumhydroxyd, in 5 ccm Sprit gelöst, 2 Stunden gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure ange-

säuert. Die ausgefallene Säure wird nach dem Trocknen aus Toluol umkristallisiert. 6-Methyl-1-furyl-4-oxy-2-naphtoesäure: Nadeln F. P. 196°.

5,178 mg Subst. 13,575 mg CO_2 2,080 mg H_2O
*) $C_{16}H_{12}O_4$ (268) Ber. C 71,64% H 4,49%
Gef. C 71,50% H 4,48%

Ringschluß der 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure zum 2-Methyl-7-oxy-5,6-furo-fluorenon. VI

0,5 g feingepulverte 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure werden in 10 ccm eisgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf Eis gegossen. Es scheiden sich rote Flocken ab, die dreimal mit heißem Wasser gut ausgekocht werden. Nach Trocknen auf Ton: 100 mg. Das Rohprodukt wird aus Chlorbenzol umkristallisiert. Rote Kristalle F. P. 278°.

2,285 mg Subst. 6,404 mg CO_2; 0,830 mg H_2O
$C_{16}H_{10}O_3$ (250) Ber. C 76,80% H 4,00%
Gef. C 76,43% H 4,06%

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf 1-Furyl-4-Oxy-6-methyl-2-naphtoesäure.

0,3 g der Säure (F. P. 195°) wird in 5 ccm konzentrierte, eisgekühlte Schwefelsäure nach und nach eingetragen. Nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf Eis gegossen. Es scheidet sich eine schwarze, schmierige Masse ab, die sich nicht umkristallisieren ließ. Es hat also kein Ringschluß stattgefunden.

Methylierung von 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure mit Diazomethan.

Die ätherische Diazomethanlösung, aus 3 ccm Nitrosomethylurethan, gibt man zu der Lösung von 1,35 g 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure in 200 ccm Aether. Man läßt über Nacht stehen, destilliert dann den Aether und überschüssiges Diazomethan ab; der Rückstand (1,4 g) wird in Methylenchlorid gelöst. Dann wird die Methylenchloridlösung dreimal mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, um unveränderte 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure zu entfernen. Beim Ansäuern der Sodaauszüge schieden sich nur Spuren unveränderter Carbonsäure ab. Die Methylenchloridlösung wird nun dreimal mit 2-fach normaler

*) Diese, sowie die folgenden Mikroanalysen wurden von Dr. Ing. A. Schöller Berlin ausgeführt.

Natronlauge ausgeschüttelt; dabei wird der 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester entfernt. Beim Ansäuern der natronalkalischen Auszüge scheidet sich ein reichlicher, weißer Niederschlag ab, der mit Methylenchlorid aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet wird. Nach Verdampfen des Methylenchlorids hinterbleibt 0,9 g weißes Rohprodukt, das aus Toluol umkristallisiert wird. Es scheiden sich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 171° ab; nach nochmaligem Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 172°. Der Mischschmelzpunkt mit 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäureester, der aus der freien Säure durch Verestern mit Methanol (Einleiten von gasförmiger Salzsäure) erhalten worden war (F. P. 166°) ergab 170°. Es ist also bei der Methylierung mit Diazomethan in der Hauptsache 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester VII vom Schmelzpunkt 172° entstanden.

Die restliche Methylenchloridlösung, die von soda- und natronlöslichen Bestandteilen befreit ist, gibt nach Verdampfen des Methylenchlorids 120 mg eines braunen Oels, das nach längerem Stehen fest wird. (F. P. 102°—104°). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Sprit erhält man schwach bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 113°. Die Methoxylbestimmung ergibt den richtigen Wert für den 4-Methoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester. VIII

3,227 mg Subst. 4,960 mg AgJ
$C_{18}H_{16}O_4$ (296) Ber. OCH_3 20,95%
Gef. OCH_3 20,29%

4-Acetoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure. IX

0,5 g 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann läßt man erkalten und gießt in Wasser; es scheidet sich ein bräunliches Oel ab. Nachdem man etwa eine Stunde mit Wasser das ölige Produkt hat stehen gelassen, gießt man das Wasser ab und löst das Oel in wenig Methanol; nach mehrstündigem Stehen scheiden sich bräunliche Kristalle ab vom Schmelzpunkt 216°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 238°. Mischschmelzpunkt mit freier Carbonsäure (F. P. 234°) = 212°.

4,760 mg Subst. 12,135 mg CO_2 1,960 mg H_2O
$C_{18}H_{14}O_5$ (310) Ber. C 69,68% H 4,52%
Gef. C 69,53% H 4,61%

4-Acetoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester. X

0,5 g 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester (F. P. 172°) werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser; nach etwa einstündigem Stehen wird das zuerst ölige Produkt fest. Nach dem Trocknen 530 mg (F. P. 117°) unscharf). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man den 4-Acetoxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure-methylester in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 120°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol trat keine Schmelzpunktserhöhung mehr auf.

4,762 mg Subst. 12,310 mg CO_2 2,090 mg H_2O
$C_{19}H_{16}O_5$ (324) Ber. C 70,37% H 4,94%
Gef. C 70,50% H 4,91%

4-Oxy-7-tolyl-cumaron. XI

0,54 g 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure ($^1/_{500}$ Mol) werden mit 0,2 g Kupferbronce und 5 ccm Chinolin zum Sieden erhitzt. Nach 45 Minuten ist die Kohlendioxydentwicklung beendet. Man filtriert vom Kupfer ab und macht das Filtrat salzsauer mit 2-fach normaler Salzsäure. Nun wird dreimal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge drei mal mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, um unveränderte Säure zu entfernen. Dann schüttelt man dreimal mit 2-fach normaler Natronlauge aus; beim Ansäuern der natronalkalischen Auszüge erhält man ein dunkelbraunes Oel, das beim Stehen in Eiswasser nicht fest wird. Nach Aufnehmen in Aether, Trocknen mit Chlorkalzium und Verdampfen des Aethers bleibt ein dunkelbraunes Oel zurück, das im Hochvakuum destilliert wurde. Bei 170°—172° geht ein fast farbloses Oel über, das zu einer schwach bräunlich gefärbten Kristallmasse erstarrt. Schmelzpunkt 109°—110°. Man löst in möglichst wenig Aether, gibt 60-gräd. Petroläther hinzu und verdampft den Aether auf dem Wasserbad. Aus dem Petroläther scheidet sich das 4-Oxy-7-tolyl-cumaron in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° ab; schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Aether.

4,864 mg Subst. 14,310 mg CO_2 2,330 mg H_2O
$C_{15}H_{12}O_2$ (224) Gef. C 80,24% H 5,36%
Ber. C 80,35% H 5,36%

5-Benzol-azo-4-oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure. XII

0,55 g ($^1/_{500}$ Mol) 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure werden in zwei ccm 2-n-Natronlauge gelöst und mit zehn ccm

Wasser verdünnt. Man kühlt mit Eiswasser und gibt die alkalische Diazoniumsalzlösung aus 0,26 g Anilinchlorhydrat hinzu. Es entsteht eine tiefrote Lösung und beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich der Azofarbstoff in dunkelroten Flocken ab. Ausbeute: 605 mg (81%). Aus Methanol und Wasser erhält man die 5-Benzol-azo-4-oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure in kleinen, dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 199° (Zers.)

0,0151 g Subst. 0,95 ccm N (20°, 753 mm)
$C_{22}H_{16}O_4N_2$ (372) Ber. N 7,53%
Ber. N 7,28%

p-Anisoyl-furan.

56,5 g Brenzschleimsäurechlorid[3]) und 46,7 g Anisol werden in 180 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Nun gibt man feingepulvertes Aluminiumchlorid portionsweise so langsam zu, daß die Temperatur von 50° nicht überschritten wird (unter mechanischem Rühren). Nachdem alles zugegeben, scheidet sich eine braune Masse ab. Man erwärmt dann noch etwa 3—4 Stunden auf dem Wasserbad; gießt dann auf Eis und gibt 40 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach dreimaligem Ausäthern wird mit Chlorkalzium getrocknet. Durch Verdampfen des Aethers erhält man 74,5 g braunes Rohprodukt, das aus Aether umkristallisiert wird. Ausbeute: 47,5 g (54%) weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 63°; aus der Mutterlauge 4.2 g (5%). N. Maxim und S. Popesco[4]) haben das p-Anisoyl-furan durch Zutropfen einer Lösung von Brenzschleimsäure in Schwefelkohlenstoff zu der Mischung von Aluminiumchlorid, Anisol und Schwefelkohlenstoff und darauffolgendem zehnstündigem Erhitzen, erhalten. Sie beschreiben es als weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 64°. Auch dieses Keton hatte ich schon dargestellt, als die Vorschrift von N. Maxim und S. Popesco[4]) im Zentralblatt referiert wurde.

0,0284 g Subst. 0,0745 g CO_2 0,0132 g H_2O
$C_{12}H_{10}O_3$ (202) Ber. C 71,29% H 4,95%
Gef. C 71,54% H 5,16%

$\gamma\gamma$-Furyl-anisyl-itacon-methyl-estersäure durch Kondensation von p-Anisoylfuran und Bernsteinsäure-ester. XIII

30 Gramm p-Anisoylfuran wurden unter Erwärmen in 26, 1g Bernsteinsäure-ester gelöst. Die Mischung gibt man nach und nach (während einer Stunde) zu trocknem Natriumäthylat, das aus 6,9 g Natrium und 13,8 g absolutem Alkohol, nach der Vorschrift von H. Stobbe[2]), bereitet wurde. Wenn p-Anisoyl-furan aus der Mischung beim Erkalten wieder auskristallisiert, bringt

man es jeweils durch Erwärmen wieder in Lösung; außerdem ist es zweckmäßig, die Reaktionsmischung gut durchzumischen, da sonst Keton und Bernsteinsäure-ester nicht mit dem Aethylat in Berührung kommen. Dann läßt man die flüssig gewordene, dunkelbraune Masse 24 Stunden stehen. Darauf erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad und löst (unter Erwärmen) in Wasser auf. Um Neutralteile zu entfernen, ätherт man drei mal aus. Nach Verdampfen des Aethers: 5,8 g. Die ausgeätherte Lösung wird dann mit konzentrierter Salzsäure kongosauer gemacht; es scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers erhält man 40,8 g dunkelbraunes Oel, das mit 50 ccm Toluol versetzt wurde. Nachdem die Lösung über Nacht stehen blieb, schieden sich 0,4 g schwach bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 180°—182° ab; nach Auskochen mit Toluol und Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol erhält man schwach bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 186°. Die Analyse stimmt auf Bernsteinsäure.

5,269 mg Subst. 7,810 mg CO_2 2,440 mg H_2O
$C_4H_6O_4$ (118) Ber. C 40,68% H 5,09%
Gef. C 40,42% H 5,18%

Die übrige Lösung scheidet nach mehrtägigem Stehen (18 Tage) eine braune Kristallmasse ab. Nach Absaugen und Waschen mit Toluol erhält man 3,1 g braune Kristalle vom Schmelzpunkt 138°. Aus Toluol umkristallisiert schwach bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 143°; bei nochmaligem Umkristallisieren: weiße Nadeln, Schmelzpunkt 146°.

0,0229 g Subst. 0,0559 g CO_2 0,0118 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_6$ (330) Ber. C 65,45% H 5,45%
Gef. C 65,06% H 5,63%

4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure. XIV

1. Ringschluß und Acetylierung.

2,5 g Furyl-p-anisyl-itacon-methyl-estersäure XIII werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1.2 g wasserfreiem Natriumazetat zwei Stunden erhitzt. Dann destilliert man das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab; versetzt mit etwa 250 ccm Wasser und läßt über Nacht stehen. Da aus dem schwarzbraunen, harzigen Rückstand keine Acetylverbindung zu isolieren war, wurde gleich weiter verseift.

2. Verseifung.

Das schwarzbraune Oel wurde mit 200 ccm 2 fach-normaler Natronlauge zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Ansäuern

mit konzentrierter Salzsäure scheiden sich braune Flocken ab. Ausbeute: 2,1 g braunes Rohprodukt (F. P. 252°—254°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 256°.

0,0208 g Subst. 0,0517 g CO_2 0,0079 g H_2O

$C_{16}H_{12}O_5$ (284) Ber. C 67,62% H 4,23%

Gef. C 67,79% H 4,25%

Versuche, die Säure durch Ringschluß mit konzentrierter Schwefelsäure in das entsprechende Furo-fluorenon überzuführen, mißlangen, da wasserlösliche, rote Sulfosäuren entstanden. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zuerst mit grüner Farbe, die dann aber in Rot übergeht. Dieselbe Farbreaktion zeigt auch die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure; unsere Säure ist deshalb 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure.

5-Benzol-azo-4-oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure. XV

0,57 g ($^1/_{500}$ Mol) 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure werden unter Erwärmen in 5 ccm 2-fach normaler Natronlauge gelöst und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Man kühlt die Lösung mit Eis und tropft die alkalische Diazoniumlösung, aus 0,26 g Anilinchlorhydrat, zu. Es entsteht eine tiefrote Lösung. Man läßt nun 10 ccm konzentrierter Salzsäure zutropfen; aus der tiefroten Lösung scheidet sich der Azofarbstoff in dunkelroten Flocken ab.

Ausbeute: 0,63 g dunkelrotes Pulver (81%). Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert; die 5-Benzol-azo-4-oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure scheidet sich in dunkelroten Kristallen vom Schmelzpunkt 219° (Zers.) ab.

0,0229 g Subst. 1,45 ccm N (20°, 753 mm)

$C_{22}H_{16}O_5N_2$ (388) Ber. N 7,22%

Gef. N 7,31%

Veratroyl-furan. XVI

Zu der Lösung von 13,8 g ($^1/_{10}$ Mol) Veratol und 13,0 g Brenzschleimsäurechlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man portionsweise 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid (unter gutem Rühren). Temperatur nicht über 50°. Nachdem alles zugegeben, hält man die Temperatur 3—4 Stunden auf 40°—50°, gießt auf Eis, fügt 15 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und schüttelt drei mal mit Methylenchlorid aus. Man trocknet mit Chlorkalzium; dampft das Methylenchlorid ab.

Rückstand: 16,5 g braune Kristalle,

Veratroyl-furan = 70%

Das braune Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Es scheiden sich hellbraune Kristalle ab vom Schmelzpunkt F. P.

113°—114°. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man nochmals Kristalle vom Schmelzpunkt 113°—114°. Mit Tierkohle aus Methanol weiße Kristalle F. P. 114°, schwer löslich in Aether, Methanol leicht löslich in Methylenchlorid.

Ausbeute: 12 g Veratroyl-furan F. P. 113°—114°
aus Mutterlauge 1,8 g „ „
Gesamtausbeute = 13,8 g Veratroyl-furan = 60%

0,0250 g Subst. 0,0616 g CO_2 0,0114 g H_2O

$C_{13}H_{12}O_4$ (232) Ber. C 67,24% H 5,17%
Gef. C 67,20% H 5,07%

2—4 Dinitrophenylhydrazon des Veratroyl-furans.

860 mg des Ketons (F. P. 114°) werden in Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit 50 ccm 2—4-Dinitrophenylhydrazinlösung (2%) versetzt. Nach einigen Minuten scheiden sich dunkelrote Nadeln ab. F. P. 178°—179°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig; dunkelrote Nadeln F. P. 197°.

0,0158 g Subst. 1,85 ccm N (21°, 756 mm)

$C_{19}H_{16}O_7N_4$ (412) Ber. N 13,59%
Gef. N 13,52%

Kondensation von Bernsteinsäurediäthylester mit Veratroyl-furan.

5,9 g Veratroyl-furan ($^1/_{40}$ Mol) werden in der Wärme in 4,4 g Bernsteinsäurediäthylester ($^1/_{40}$ Mol) gelöst. Die erwärmte Lösung gibt man nach und nach zu trocknem Natriumäthylat, das nach H. Stobbe[2]) aus 1,15 g Natrium ($^1/_{20}$ Mol) und 2,3 g absolutem Alkohol ($^1/_{20}$ Mol) bereitet wurde. Man läßt über Nacht stehen, erwärmt dann noch eine viertel Stunde auf dem Wasserbad; das braune Reaktionsprodukt wird in etwa 200 ccm Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird drei mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, um Neutralteile zu entfernen. Die Restlösung wird mit Salzsäure angesäuert und das sich ausscheidende, braune Oel mit Aether aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers erhält man 4 g dunkelbraunen Syrup, der durch Verreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation zu bringen war. Die Methylenchloridauszüge geben 2,9 g dunkelbraune Kristalle; nach dem Waschen mit Methanol Schmelzpunkt 110°—111°; der Rückstand erweist sich als unverändertes Keton.

Erhitzen des Kondensationsproduktes von α-Veratroyl-furan mit Bernsteinsäurediäthylester mit Essigsäureahydrid.

4 g braunes Kondensationsprodukt, 8 g Essigsäureanhydrid werden mit 1 g wasserfreiem Natriumazetat zwei Stunden zum

Sieden erhitzt; dann destilliert man das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab und läßt über Nacht mit Wasser stehen. Man erhält ein schwarzes, krümeliges Reaktionsprodukt, das weiter verseift wird.

Verseifung.

Man erhitzt das braunschwarze Produkt mit 125 ccm 2-fach normaler Natronlauge eine Stunde auf dem Baboblech. Die dunkelbraune Lösung wird filtriert und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Aus dem dunkelbraunen Produkt konnten durch zweimaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol dunkelbraune Kristalle (Schmelzpunkt 272°) erhalten werden. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die aber bald in eine braunrote übergeht. Der Stoff zeigt also dieselbe Farbreaktion wie die 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure und die 4-Oxy-7-anisyl-cumaron-6-carbonsäure. Läßt man die Substanz 4 Stunden bei Zimmertemperatur in Schwefelsäure gelöst stehen, so entstehen, wenn man das Reaktionsprodukt auf Eis gießt, rote Flocken, genau wie bei dem analogen Versuch mit 4-Oxy-7-tolyl-cumaron-6-carbonsäure.

5,006 mg Subst. 11,835 mg CO_2 2,040 mg H_2O

$C_{17}H_{14}O_6$ (314) Ber. C 64,97% H 4,46%

Gef. C 64,48% H 4,56%

B. Einwirkung von Bernsteinsäurediäthylester auf Benzoyl-pyrrol[7]).

4,3 g Benzoyl-pyrrol ($^1/_{40}$ Mol) werden durch Erwärmen in 4,4 g Bernsteinsäurediäthylester gelöst. Die noch warme Mischung wird nach und nach zu trocknem Natriumäthylat, das aus 1,15 g Natrium ($^1/_{20}$ Mol) und 2,3 g absolutem Alkohol ($^1/_{20}$ Mol) nach H. Stobbe[2]) bereitet wird, zugegeben. Man läßt 24 Stunden stehen, erwärmt noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Nach Zugabe von Wasser scheiden sich aus der Lösung Kristalle ab; nach dem Trocknen 4,3 g, die aus Wasser umkristallisiert weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 76° ergeben. Mischschmelzpunkt mit Benzoylpyrrol (76°) gibt keine Depression. Es hat also keine Reaktion stattgefunden.

Derselbe Versuch wurde nochmals ausgeführt, nur wurde das Gemisch von Benzoyl-pyrrol und Natriumäthylat mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es konnten 3,7 g Benzoylpyrrol zurückgewonnen werden.

---

[7]) Oddo B. 43, 1018 G. 40^{II} 362 G. 42^{I} 730.

C. Kondensation von 2-Benzoyl-thiophen[8]) mit Bernsteinsäurediäthylester.

11,3 g Benzoyl-thiophen ($^3/_{50}$ Mol) werden in der Wärme in 10,4 g Bernsteinsäurediäthylester ($^3/_{50}$ Mol) gelöst. Diese Lösung gibt man nach und nach zu trocknem Natriumäthylat, bereitet aus 2,8 g Natrium ($^6/_{50}$ Mol) und 5,6 g absolutem Alkohol ($^6/_{50}$ Mol). Es tritt starke Erwärmung auf und zuletzt verflüssigt sich die braune Masse. Nach halbstündigem Stehen wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann löst man das braune Reaktionsprodukt in kaltem Wasser, äthert drei mal aus, um Neutralteile zu entfernen. Die Restlösung wird mit konzentrierter Salzsäure kongosauer gemacht und das sich ausscheidende Oel mit Aether aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers erhält man 16,1 g eines dunkelbraunen Oels, das die Estersäuren enthält.

An Neutralteilen erhält man 3,6 g eines hellbraunen Oels, das beim Erwärmen auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad und folgender Abkühlung zu bräunlichen Kristallen erstarrt. Schmelzpunkt 50°—52°. Aus wenig Aether umkristallisiert liefert es nach Abpressen auf Ton weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 52°—55°. (unverändertes Benzoyl-thiophen).

Ringschluß der Thienyl-phenyl-itaconestersäuren zu der 4-Oxy-7-phenyl-thionaphten-6-carbonsäure oder 1-Thienyl-4-oxy-2-naphtoesäure.

6,3 g der vorher erhaltenen Estersäuren (hellbraunes Oel) werden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 1,5 g wasserfreiem Natriumazetat zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird überschüssiges Essigsuäreanhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser über Nacht stehen gelassen. Da keine feste Masse erhalten wurde, sondern nur ein schwarzbraunes Oel zurückblieb, wurde anschließend verseift.

Verseifung.

Das dunkle Oel wird mit 100 ccm 2-fach normaler Natronlauge zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dann säuert man mit konzentrierter Salzsäure an und nimmt das ausfallende Harz mit Aether auf. Nach dem Trocknen des Aethers mit Chlorkalzium und Verdampfen bleibt 4 g eines dunkelbraunen Oels zurück. Da durch Anreiben und Stehenlassen mit den verschiedensten Lösungsmitteln keine kristallisierten Stoffe zu isolieren waren, wurde mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt.

[8]) G. Stadnikkoff u. I. Goldfarb B. 61, 2341—42.

Kupplung der rohen 4-Oxy-7-phenyl-thionaphten-6-carbonsäure und 1-Thienyl-4-oxy-2-naphtoesäure mit Benzoldiazoniumchlorid.

2 g des vorher erhaltenen Verseifungs-Produktes werden in 100 ccm 2-fach normaler Natronlauge gelöst.

Die Diazonium-Lösung, bereitet aus 1,4 ccm Anilin, wird zu der alkalischen Lösung der Säuren zugegeben; es entsteht eine dunkelrote Lösung. Beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure fällt ein roter Azofarbstoff aus, beim Absaugen erhält man ein klares, helles Filtrat, was auf eine Adsorption von harzigen Bestandteilen an den Farbstoff hinweist. Nach dem Trocknen auf Ton erhält man 2,5 g eines dunkelroten Pulvers. Durch Verreiben mit wenig Azeton bilden sich dunkle, grünlich glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 222° (Zers.); Ausbeute 0,7 g. Durch Lösen in Azeton in der Wärme und Verdampfen des größten Teils des Lösungsmittels werden 360 mg an grünlichen, metallglänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 237° (Zers.) gewonnen. Diese werden zur Analyse benutzt. Der Azo-farbstoff ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, schwer löslich in Azeton mit roter Farbe. Die roten Filtrate, die beim Anreiben des Rohproduktes des Azo-farbstoffs erhalten werden, geben nach Verdampfen des größten Teils des Azetons (durch Stehenlassen im offenen Gefäß an der Luft) nur harzige, dunkle Abscheidungen.

4,625 mg Subst. 11,440 mg CO_2 1,620 mg H_2O
0,0176 g Subst. 1,19 ccm N (21°, 756 mm)
$C_{21}H_{14}O_3N_2S$ (374) Ber. C 67,38% H 3,74% N 7,49%
Gef. C 67,46% H 3,92% N 7,81%

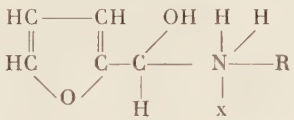
Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Azo-farbstoff vom Schmelzpunkt 237°.

0,5 g feingepulverter Farbstoff werden portionsweise in 10 ccm eisgekühlte Schwefelsäure eingetragen. Man läßt die Lösung vier Stunden unter Eiskühlung stehen. Dann gießt man auf Eis; es scheidet sich eine schwarze, kohlige Masse ab.

Theoretischer Teil.

1-Aryl-3-oxypyridinium-verbindungen aus Furyl-α-arylketonen und aus Furil.

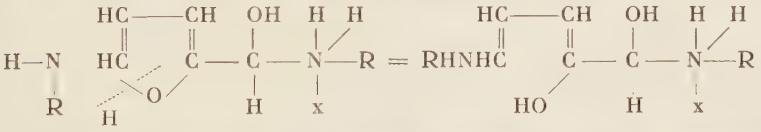
Bei der Einwirkung von primärem, aromatischen Aminen und deren Salzen auf Furfurol entstehen tief gefärbte Verbindungen, die von Stenhouse[1]) entdeckt und später vor allem von Zincke[2]), Dieckmann und W. König[3]) untersucht worden sind. Danach bilden sich aus Furfurol durch Einwirkung eines Moleküls Amin und eines Moleküls Säure zuerst Additionsprodukte folgender Konstitution:



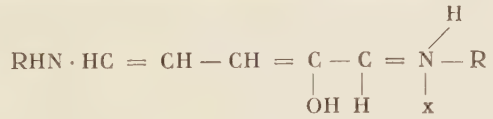
R = Aryl

x = Säurerest

Durch ein zweites Molekül Amin wird der Furanring an der punktierten Stelle nach folgendem Schema aufgespalten:

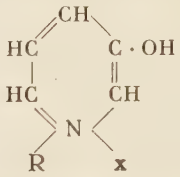


Durch Abspaltung von einem Molekül Wasser entstehen dann rotgefärbte Salze des α-Oxyglutacondialdehyd-dianils, für die folgende Konstitutionsformel aufgestellt wurde:



[1]) A. **156**, 197 (1870).
[2]) B. **38**, 3824 (1905).
[3]) J. pr. Chem. (2) **72**, 555 (1905).

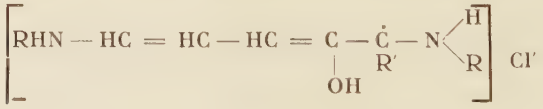
Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder längerem Erhitzen in Alkohol oder Eisessig spalten sie ein Molekül Amin ab und gehen in Aryl-β-oxypyridiniumsalze über:



Bisher ist diese Reaktionsfolge nur mit Furfurol, also mit einem Aldehyd durchgeführt worden, aber noch nicht mit Furylketonen vom Typus des 2-Benzoyl-furans. Bei den ersten derartigen Versuchen, die ich anstellte, gaben sie wohl mit aromatischen Aminen und deren Salzen die charakteristische Rotfärbung, die auf eine Aufspaltung des Furanringes hindeutet, aber selbst nach achtstündigem Erwärmen konnte ich keine Farbsalze isolieren; die Ketone wurden also unter diesen Bedingungen augenscheinlich nur zu einem geringen Teil aufgespalten.

Es wurde deshalb jeweils ein Mol Furyl-aryl-keton mit einem Mol (+10% Ueberschuß) aromatischem Amin und einem Mol (+10% Ueberschuß) des salzsauren Salzes mit Sprit 7—8 Stunden auf 100°—110° in der Bombe erhitzt. Wie vorher erwähnt, gehen die roten Farbsalze des α-Oxy-glutacondialdehyd-dianils bei längerem Erhitzen in Alkohol, durch Abspaltung von einem Molekül Amin, in die Aryl-β-oxy-pyridiniumsalze über. Es waren deshalb, wenn wirklich Aufspaltung des Furanringes eingetreten war, substituierte Aryl-β-oxypyridiniumsalze als Endprodukte zu erwarten. Diese habe ich auch neben kleinen Mengen von 1-Aryl-2-acyl-pyrrolen tatsächlich erhalten.

Die Reaktion ist folgendermaßen zu formulieren. Zuerst entstehen aus den Aryl-furyl-ketonen mit aromatischen Aminen und deren salzsauren Salzen rote Farbsalze folgender Konstitution:

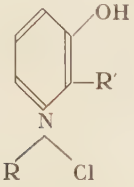


I

R = Arylrest des angew. Amins

R′ = „ „ „ Ketons

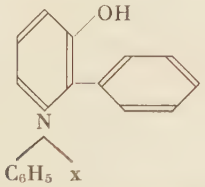
Die Farbsalze I gehen beim Erhitzen mit Alkohol in der Bombe, unter Abspaltung von einem Molekül Amin in der Hauptsache in die 1-Aryl-oxy-pyridiniumsalze über:



$\dot{R}$ = Arylrest des angew. Amins

R' = „ „ „ Ketons

Durch Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf Benzoylfuran, das nach Marquis[4]) dargestellt wurde, konnte ich so das Chlorid IV und daraus die Base III selbst mit einem Mol Wasser in Form von weißen, glänzenden Blättchen erhalten. Damit war so zum ersten Mal eine quartäre Phenyl-pyridiniumbase in kristalliner Form isoliert. Es wurden außerdem das Chloroplateat V und das Pikrat VI zu ihrer Charakterisierung dargestellt.



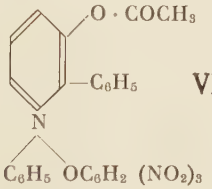
x = O H **III**

x = Cl **IV**

x = Pt $Cl_6/2$ **V**

x = O $C_6H_2(NO_2)_3$ **VI**

Durch Erhitzen der freien Base III mit Essigsäureanhydrid erhielt ich die Acetylverbindung, die als Pikrat VII identifiziert wurde.



VII

Dagegen ließ sich die entsprechende Benzoylverbindung weder als solche noch als Pikrat in reiner Form gewinnen. Das Benzoylierungsprodukt gab mit Pikrinsäure nur eine ölige, gelbe Masse, die auch aus Methanol sich ölig abschied. Auch Methylierung der Base im 3-ständigen OH war weder mit Diazomethan noch mit Dimethylsulfat durchzuführen. Aus Benzoyl-furan habe

[4]) C. r. **129**, 111 (1899). Bl. (3) **23**, 33. A. chem. (8) **4**, 276.

ich nach dem gleichen Verfahren noch folgende Phenyl-pyridiniumverbindungen gewonnen:

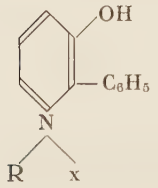
2-Phenyl-3-oxy-1-(4-oxy-phenyl)-pyridiniumhydroxyd VIII
durch Spaltung mit p-Aminophenol und salzsaurem Salz

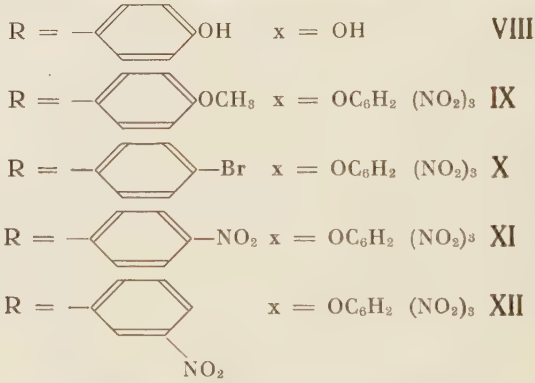
2-Phenyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat IX
durch Spaltung mit p-Anisidin und salzsaurem Salz

2-Phenyl-3-oxy-1-(4-brom-phenyl)-pyridinium-pikrat X
durch Spaltung mit p-Bromanilin und salzsaurem Salz

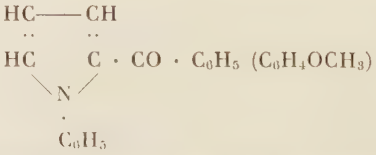
2-Phenyl-3-oxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyridinium-pikrat XI
durch Spaltung mit p-Nitranilin und salzsaurem Salz

2-Phenyl-3-oxy-1-(3-nitro-phenyl)-pyridinium-pikrat XII
durch Spaltung mit m-Nitranilin und salzsaurem Salz





Aus den Mutterlaugen von der Aufspaltung des 2-Benzoyl-furans mit Anilin konnte ich eine kleine Menge 1-Phenyl-2-benzoyl-pyrrol



isolieren, aus der Mutterlauge von der Aufspaltung des 2-Anisoyl-furans 1-Phenyl-2-anisoyl-pyrrol, das mit 2,4-Di-

nitrophenylhydrazin sehr glatt unter Bildung zweier isomerer Dinitrophenylhydrazone reagiert.

Die Verbindungen XI und XII wurden dargestellt, um wenn möglich durch Reduktion der Nitro-Gruppe, Diazotierung der Aminoverbindungen u. s. w. zu weiteren Derivaten zu gelangen. Der schlechten Ausbeuten wegen mußten diese Versuche aber unterbleiben. Vielleicht hängt die geringe Ausbeute bei der Aufspaltung von Benzoylfuran mit m- und p-Nitranilin mit der geringen Basizität der beiden Amine zusammen. Durch Einwirkung von m- und p-Aminophenol auf Benzoylfuran konnte nur ein orangefarbener Körper erhalten werden, der keinen Schmelzpunkt zeigte und sich nicht umkristallisieren ließ. Auch Versuche, ein Pikrat daraus zu erhalten, scheiterten.

Auffällig ist, daß o-substituierte Amine wie o-Toluidin (unter denselben Bedingungen wie die p-substituierten Amine angewandt) das Benzoyl-furan nur in sehr geringem Maße, oder wie Anthranilsäuremethylester überhaupt nicht aufspalten. Durch Einwirkung von o-Toluidin und o-Toluidin-chlorhydrat auf Benzoyl-furan wurde nur eine geringe Menge des Pikrates XIII isoliert.

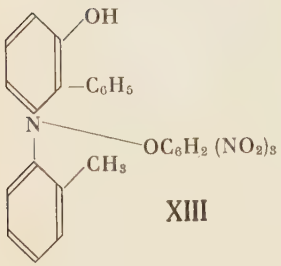
Auch Benzylamin und dessen salzsaures Salz sowie Ammoniak und Chlorammonium geben mit Benzoyl-furan keine Pyridiniumbasen; das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten.

Alle meine Versuche, aus dem 2-Phenyl-3-oxy-1-phenylpyridinium-hydroxyd Phenol abzuspalten und so zu 2-Aryl-3-oxypyridinen zu gelangen, scheiterten. Es wurde zu diesem Zwecke die Base III längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, ohne daß Abspaltung von Phenol eintrat. Beim Erhitzen mit kalzinierter Soda entstand aus der Base III Anilin. Dieser Versuch zeigt deutlich, daß die Haftfestigkeit des Phenylrestes am Stickstoff eine sehr große sein muß.

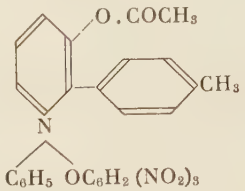
Durch Spaltung von p-Tolyl-furyl-keton[5]) mit Anilin und salzsaurem Anilin bildete sich das 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid; durch Zerlegung des daraus dargestellten Pikrats XIV wurde die freie Base XV in Form von weißen, glänzenden Blättchen, die mit einem Mol Wasser kristallisieren, gewonnen. Nach der Acetylierung von 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid mit Essigsäureanhydrid konnte die entstandene Acetylverbindung als Pikrat XVI charakterisiert werden. Durch Einwirkung von salzsaurem p-Anisidin und p-Anisidin auf p-Tolyl-

[5]) C. 1935, 218.

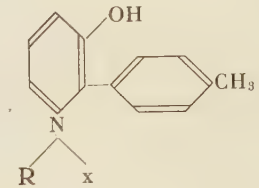
furyl-keton erhielt ich das 2-Tolyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-chlorid, das in das Pikrat XVII übergeführt wurde.



XIII

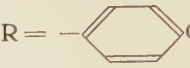


XVI



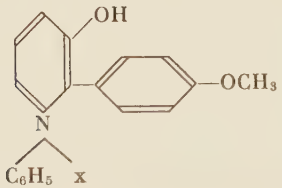
R = C_6H_5 x = $OC_6H_2(NO_2)_3$ XIV

R = C_6H_5 x = OH XV



x = $OC_6H_2(NO_2)_3$ XV

p-Anisyl-furyl-keton[6]) und Veratryl-furyl-keton[6]) ergaben bei der Spaltung mit Anilin und salzsaurem Anilin ebenfalls die erwarteten Pyridiniumchloride. Es wurde aus ersterem das 2-(4-Methoxy-phenyl)-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat XVIII, die freie Base XIX, das Chlorid XX und das Chloroplatinat XXI dargestellt.



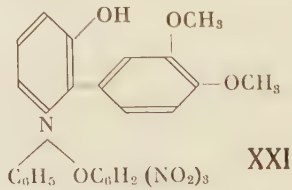
x = $OC_6H_2(NO_2)_3$ XVIII

x = OH XIX

x = Cl XX

x = $PtCl_6/_2$ XXI

Das Pyridinium-Chlorid aus Veratryl-furyl-keton wurde als Pikrat XXII charakterisiert.



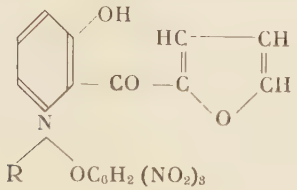
XXII

[6]) Siehe Teil 1 dieser Arbeit Seite 21 und 23.

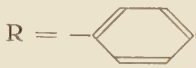
Im α-Veratroyl-furan sollte der Furanring nach der Methode von Harries[7]) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff aufgespalten werden. Aber es wurde nach Erhitzen in der Bombe nur unverändertes α-Veratroyl-furan zurückgewonnen.

Noch leichter als die Furyl-aryl-ketone wird Furil[8]) beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin unter Aufspaltung des Furanringes und anschließenden Ringschluß in eine Oxy-phenyl-pyridinium-verbindung verwandelt, nämlich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad in alkoholischer Lösung im offenen Gefäß, allerdings nur einseitig.

Es entstand 2-Furoyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid, das als Pikrat*) isoliert wurde. XXIII



R = C_6H_5 **XXIII**



XXIV

Durch Einwirkung von p-Anisidin und salzsaurem Salz auf Furil konnte das 2-Furoyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat XXIV in dunkelbraunen, strahligen Kristallen erhalten werden.

---

[7]) Harries B. **31**, 40 (1898).

[8]) E. Fischer A. **211**, 221.

*) Da die Summenformel der Verbindung dieselbe ist wie die des Pikrats des Furil-monoanils, wurde versucht, unter denselben Bedingungen wie beim Aufspaltungsversuch, durch Erhitzen von Furil mit Anilin in alkoholischer Lösung, das Monoanil des Furils darzustellen. Es konnte aber nur unverändertes Furil fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Experimenteller Teil.

A. Aufspaltung des α-Benzoyl-furans[1]).

1.) Mit Anilin: 2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyd. III

In der Bombe werden 8,5 g Benzoyl-furan ($^1/_{20}$ Mol) mit 7,1 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{20}$ Mol + 10% Ueberschuß), 5 ccm Anilin und 8 ccm Sprit 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Man destilliert überschüssiges Anilin und Sprit ab. Nach dem Erkalten wird von harzigen Bestandteilen, die für sich untersucht werden, abfiltriert. Die hellbraune Lösung wird mit 2-fach normaler Natronlauge gerade alkalisch gemacht; dann wird drei mal ausgeäthert, um Anilin zu entfernen. Die gelbe Lösung wird mit Kohlendioxyd gesättigt und dann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der hellgrüne Rückstand (14,8 g) wird mit möglichst wenig Essigester ausgezogen. Aus dem Essigester kristallisiert die freie Base in glänzenden, schwach gelblichen Blättchen, die Kristallwasser enthalten und dementsprechend keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Ausbeute an 2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyd 6,9 g (49%) glänzende, gelbliche Blättchen F. P. 105°—120° nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester, weiße, glänzende Blättchen F. P. 131°—150°.

aus Mutterlauge: 0,4 g grüne Kristalle F. P. 121°—122° zur Analyse wurde die Base vom Schmelzpunkt 105°—120° mehrere Stunden im Vakuum getrocknet bei Zimmertemperatur. Sie enthielt danach noch ein Mol Kristallwasser.

0,0342 g Subst. 1,44 ccm N (20°, 746 mm)
0,3223 g Subst. 0,0200 g Gewichtsverlust i. V. bei 110°
$C_{17}H_{15}O_2N \cdot H_2O$ (283) Ber. N 4,95% H_2O 6,36%
Gef. N 4,82% H_2O 6,22%

Der harzige Rückstand wird in etwa 10 ccm Toluolsprit gelöst und drei Stunden mit Tierkohle gekocht; man filtriert dann von der Tierkohle ab. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich braungefärbte Nadeln (0,4 g) ab. Diese werden nochmals in 5 ccm

[1]) C. r. **129**, 111 (1899). Bl. (3) **23**, 33. A. chem. (8) **4**, 276.

Sprit gelöst und mit Tierkohle eine Stunde gekocht; nach nochmaligem Umkristallisieren erhält man schwach bräunliche, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 116°, die analysiert werden.

4,691 mg Subst. 14,225 mg CO_2 2,410 mg H_2O
1,520 mg Subst. 0,0735 ccm N (21°, 751 mm)

Gef. C 82,70% H 5,75% N 5,54%

Auf diese Werte paßt am besten die Formel $C_{17}H_{13}ON$ des 1-Phenyl-2-benzoyl-pyrrols

Ber. C 82,59% H 5,26% N 5,67%

Es wäre nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_4H_3O \cdot COC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_{17}H_{13}ON + H_2O$$

2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid. IV

Man löst die freie Base in wenig Alkohol, sättigt mit gasförmiger Salzsäure, versetzt mit Benzol und verdampft den größten Teil des Lösungsmittels. Beim Erkalten scheiden sich weiße Nadeln ab, die nach dem Trocknen zur Analyse benutzt wurden.

0,0302 g Subst. 1,42 ccm N (22°, 748 mm)
$C_{17}H_{14}ONCl$ (283,5) Ber. N 4,95%
Gef. N 5,35%

2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chloroplatinat. V

Zu einer Lösung des Chlorids gibt man eine alkoholische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Es scheiden sich orangefarbene Nadeln ab F. P. 236° (Zers.)

0,0296 g Subst. 0,0064 g Pt
$C_{34}H_{28}O_2PtCl_6$ (880,7) Ber. Pt 22,16
Gef. Pt 21,62

2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. VI

In der Bombe werden 8,5 g Benzoyl-furan ($^1/_{20}$ Mol), 7,1 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{20}$ Mol + 10% Ueberschuß), 5 ccm Anilin mit 8 ccm Sprit sieben Stunden auf 100° bis 110° erhitzt. Dann wird überschüssiges Anilin und Sprit mit Wasserdampf übergetrieben. Man läßt erkalten und gießt von harzigen Bestandteilen ab. Die hellbraune Lösung wird mit kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäure versetzt, solange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Ausbeute: An Rohpikrat 16,4 g (69%); nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man gelbe Kristalle, die unscharf bei 204° schmelzen. (9,1=38%). Nach nochmaligem Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 221°. (unscharf)

aus der Mutterlauge erhält man 3,8 g an gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 210°. (unscharf)

0,0318 g Subst. 3,34 ccm N (28°, 765 mm)

$C_{28}H_{16}O_8N_4$ Ber. N 11,76%
Gef. N 11,95%

2-Phenyl-3-acetoxy-1-phenyl-1-pyridiniumpikrat. VII

0,5 g 2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyd werden mit zwei ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann verdünnt man mit etwa 20 ccm Wasser. Man gibt nun kalt gesättigte, wässrige Pikrinsäure hinzu. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol: gelbe Nadeln F. P. 163°.

0,0245 g Subst. 2,32 ccm N (21°, 756 mm)

$C_{25}H_{18}O_9N_4$ (518) Ber. N 10,81%
Gef. N 10,59%

2.) Mit p-Aminophenol: 2-Phenyl-3-oxy-1-(4-oxy-phenyl)-pyridiniumhydroxyd. VIII

In der Bombe werden 1,7 g Benzoylfuran ($^1/_{100}$ Mol) 1,2 g p-Aminophenol ($^1/_{100}$ Mol + 10% Uebersch.) und 1,6 g salzsaures p-Aminophenol ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) mit 10 ccm Toluolsprit 8 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Nach dem Erhitzen in der Bombe destilliert man den Sprit durch Wasserdampf ab. Der Destillationsrückstand wird von gelbbraunen Rückstand abfiltriert, das Filtrat mit 2-fach normaler Natronlauge gerade alkalisch gemacht und mit Kohlendioxyd gesättigt. Nach etwa einstündigem Stehen scheiden sich aus der Lösung schmutziggelbe Kristalle ab, die unlöslich in Aether sind. Ausbeute: 1,1 g (39%). Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält gelbbraune Kristalle, die bei 280° noch nicht schmelzen.

0,0194 g Subst. 0,81 ccm N (19°, 759 mm)

$C_{17}H_{15}O_3$ Ber. N 4,98%
Gef. N 4,87%

3.) Mit p-Anisidin: 2-Phenyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat. IX

In der Bombe werden 1,7 g Benzoyl-furan ($^1/_{100}$ Mol), 1,35 g p-Anisidin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) und 1,75 g salzsaures p-Anisidin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) und 4 ccm Sprit 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Aufarbeitung wie beim 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat.

Ausbeute: 3,7 g gelbes, trockenes Rohprodukt (73%) aus Benzol+Alkohol: 2,6 g gelbe Nadeln (51,5%5 F. P. 226°—227° aus Mutterlauge: 0,35 g F. P. 220°—223° (7%) nochmals aus Benzol + Alkohol umkristallisiert: gelbe Nadeln F. P. 229°.

0,0246 g Subst. 2,29 ccm N (20°, 736 mm)
$C_{24}H_{18}O_9N_4$ (506) Ber. N 10,97%
Gef. N 10,50%

4.) Mit p-Bromanilin: 2-Phenyl-3-oxy-1-(4-brom-phenyl)-pyridinium-pikrat. X

In der Bombe werden 1,7 g Benzoylfuran ($^1/_{100}$ Mol), 1,9 g p-Bromanilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß), 2,3 g salzsaures p-Bromanilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) und 10 ccm Toluolsprit 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie beim 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. Das gelbe Rohprodukt wird aus Toluolsprit umkristallisiert. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. Nach nochmaligem Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 187°.

0,0242 g Subst. 2,17 ccm N (21°, 749 mm)
$C_{23}H_{15}O_8N_4Br$ (555) Ber. N 10,09%
Gef. N 10,26%

5.) Mit p-Nitroanilin: 2-Phenyl-3-oxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyridinium-pikrat. XI

Das Gemisch von 3,4 g Benzoylfuran ($^1/_{50}$ Mol), 6,2 g p-Nitroanilin ($^2/_{50}$ Mol + 10% Ueberschuß), 12 ccm Sprit und 4 ccm conzentrierte Salzsäure wird 7 Stunden in der Bombe auf 100°—110° erhitzt. Der größte Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich nach der Wasserdampfdestillation als schwarze, harzige Masse ab. Das Filtrat wird mit kaltgesättigter, wässriger Pikrinsäure gefällt.

Ausbeute: 1,4 g Rohpikrat (27%). Aus Toluolsprit umkristallisiert gelbe Kristalle F. P. 217°; nochmals aus Sprit umkristallisiert lange, gelbe Nadeln F. P. 220°.

18,9 mg Subst. 2,14 ccm N (20°, 755 mm)
$C_{23}H_{14}O_{10}N_5$ (520) Ber. N 13,46%
Gef. N 13,10%

6.) Mit m-Nitroanilin: 2-Phenyl-3-oxy-1-(3-nitro-phenyl)-pyridinium-pikrat. XII

1,7 g Benzoylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1,5 g m-Nitroanilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) und 1,74 g salzsaurem m-

Nitroanilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) 8 Stunden mit 10 ccm Sprit in der Bombe auf 100°—110° erhitzt. Dann destilliert man mit Wasserdampf den Alkohol ab, macht mit 2-fach normaler Natronlauge gerade alkalisch, äthert drei mal aus, um unverändertes m-Nitroanilin zu entfernen. Die alkalische Lösung wird dann mit Kohlendioxyd gesättigt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieb eine dunkelbraune Masse, die bei dem Versuch, sie aus Essigester umzukristallisieren, als braunes Oel sich ausschied. Der braune Rückstand wurde deshalb in Wasser gelöst und mit kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäure behandelt. Es schieden sich gelbe Flocken ab; nach dem Trocknen 1,2 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol + Wasser erhält man gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 243°.

0,0150 g Subst. 1,75 ccm N (19°, 759 mm)
$C_{23}H_{15}O_{10}N_5$ (521) Ber. N 13,44%
Gef. N 13,62%

7.) Einwirkung von m-Aminophenol und salzsaurem Salz auf Benzoyl-furan.

Das Gemisch von 1,7 g Benzoylfuran ($^1/_{100}$ Mol), 1,2 g m-Aminophenol, 1,6 g salzsaures m-Aminophenol und 10 ccm Toluolsprit wird 6 Stunden in der Bombe auf 100°—110° erhitzt. Dann destilliert man mit Wasserdampf den Toluolsprit ab und filtriert den Rückstand von harzigen Bestandteilen ab. Das Filtrat (orangerot) wird alkalisch gemacht mit 2-fach normaler Natronlauge; es scheiden sich orangefarbene Flocken aus, die nach dem Trocknen 400 mg wiegen. Das Produkt schmilzt bis 280° nicht und läßt sich nicht umkristallisieren. Die Restlösung wird mit Kohlendioxyd gesättigt und ausgeäthert, um m-Aminophenol zu entfernen. Die ausgeätherte Lösung gibt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Zugabe von wässriger Pikrinsäurelösung keine Fällung von Pikrat.

8.) Mit o-Toluidin: 2-Phenyl-3-oxy-1-(2-methyl-phenyl)-pyridinium-pikrat. XIII

1,7 g Benzoyl-furan ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1,2 g o-Toluidin und 1,6 g salzsaurem o-Toluidin mit 5 ccm Toluolsprit acht Stunden in der Bombe auf 100°—110° erhitzt. Man destilliert mit Wasserdampf den Sprit ab, macht den Destillationsrückstand gerade alkalisch und äthert ihn 3 mal aus, um unverändertes o-Toluidin zu entfernen. Dann leitet man in die Lösung Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, filtriert und säuert das Filtrat mit

verdünnter Salzsäure schwach an. Durch Zugabe von kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäure entsteht ein geringer Niederschlag. Ausbeute etwa 200 mg gelbes Rohpikrat. Durch Umkristallisieren aus Sprit erhält man gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 225°, die zur Analyse verwendet werden.

4,878 mg Subst. 10,545 mg CO_2 1,640 mg H_2O
$C_{24}H_{18}O_8N_4$ (490) Ber. C 58,77% H 3,67%
Gef. C 58,96% H 3,76%

9.) Einwirkung von Anthranilsäure-methylester und salzsaurem Anthranilsäure-methylester auf Benzoyl-furan.

1,7 g Benzoyl-furan ($^1/_{100}$ Mol), 1,65 g Anthranilsäure-methylester und 2 g des salzsauren Salzes werden mit 10 ccm Toluolsprit in der Bombe 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Der Sprit wird mit Wasserdampf entfernt; aus dem Destillationsrückstand entstand durch Zugabe von kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäure kein Niederschlag. Es hat sich also keine Pyridiniumverbindung gebildet.

10.) Einwirkung von Benzylamin und salzsaurem Benzylamin auf Benzoyl-furan.

In der Bombe werden 1,7 g Benzoyl-furan mit 1,2 g Benzylamin und 1,6 g des salzsauren Salzes mit 4 ccm Sprit 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Aufarbeitung wie beim Anthranilsäure-methylester. Es wurde nur ein Pikrat vom Schmelzpunkt 196°—198° erhalten, das sich als Benzylamin-pikrat (Lit. F. P. 196°—198°) erwies.

Verhalten des 2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyds beim Erhitzen mit Soda.

2,8 g 2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyd werden mit 5 g kalzinierter Soda gemischt und in einem schwer schmelzbaren Rohr zuerst mit leuchtender, dann aber mit kräftiger Flamme erhitzt. Durch Neigen des Rohrs erreicht man, daß das entstehende schwarzbraune Oel abfließt. Das Destillat, das aus einer hellen, wässrigen und aus einer dunkelbraunen öligen Schicht besteht, wird dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aethers mit Chlorkalzium, Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein dunkelbraunes Oel, das unter Normaldruck destilliert wurde. Es kochte zum größten Teil bei 182°, diese Fraktion wurde gesondert aufgefangen und ergab 0,2 g eines farblosen Oels, das durch die Chlorkalkreaktion (Violettfärbung) und durch Umwandlung in

Acetanilid (F. P. 114°, Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat unverändert!) als Anilin charakterisiert wurde.

Vorlauf und Nachlauf der Destillation geben ebenfalls die Rungesche Farbreaktion. Bei der trocknen Destillation der Base mit Soda entsteht also neben Wasser einwandfrei Anilin.

B. Aufspaltung des p-Tolyl-furyl-ketons.

1.) Mit Anilin: 2-p-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridiniumpikrat. XIV

Das Gemisch von 3,7 g p-Tolyl-furyl-keton ($^1/_{50}$ Mol), 2,8 g salzsaures Anilin ($^1/_{50}$ Mol + 10% Ueberschuß), 2,1 g Anilin ($^1/_{50}$ Mol + 10% Ueberschuß) und 4 ccm Sprit wird 7 Stunden in der Bombe auf 100°—110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird unverändertes Anilin mit Wasserdampf übergetrieben. Der erkaltete Destillationsrückstand wird von braunen, harzigen Bestandteilen abgegossen. Zu der braunen Lösung gibt man solange kalt gesättigte, wässrige Pikrinsäure bis keine gelben Flocken mehr ausfallen. Dann saugt man den gelben Niederschlag ab und trocknet ihn. Ausbeute: 6,85 g gelbes Rohprodukt = 70% Ausbeute.

Das gelbe Pikrat wird aus Essigester + Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich gelbe Nadeln ab. F. P. 213°. Nach nochmaligem Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 214°. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man dunkelgelbe Kristalle F. P. 209°.

Ausbeute: 4,05 g gelbe Kristalle F. P. 213° (41,5%)
aus Mutterlauge = 1,6 g dunkelgelbe Kristalle = 16,5% F. P. 209°.
Gesamtausbeute = 58% Pikrat.

0,0244 g Subst. 2,41 ccm N (21°, 752 mm)
$C_{24}H_{18}O_8N_4$ (490) Ber. N 11,43%
Gef. N 11,35%

Der braune, harzige Destillations-Rückstand der Wasserdampfdestillation wird in Sprit in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheiden sich braun gefärbte Nadeln aus, die nochmals aus Sprit umkristallisiert werden. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren F. P. 116° (Ausbeute: 80 mg).
Vermutlich 1-Phenyl-2-(4-methylbenzoyl)-pyrrol.

2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyd. XV
(aus dem entsprechenden Pikrat)

16 g des Pikrats (F. P. 214°) werden fein gepulvert und mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Man schüttelt im Scheidetrichter fünf mal mit Benzol aus, um die Pikrinsäure zu entfernen. Die stark salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbad

solange eingedampft, bis Kristalle erscheinen; den Rückstand löst man in möglichst wenig Alkohol und gibt dann etwa ein Liter Aether hinzu. Es scheiden sich weiße, glänzende Blättchen des 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorids ab, die noch geringe Mengen Pikrinsäure enthalten. 3 g des Chlorids werden in 10 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst; man gibt dann 10 ccm 2-fach normale Natronlauge hinzu. Es scheiden sich weiße, glänzende Blättchen des 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyds ab. Ausbeute bei der Pikratspaltung quantitativ. Die Rohbase zeigt den Schmelzpunkt 132°—133°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester: Schmelzpunkt 132°—133°, weiße glänzende Blättchen, die mit einem Mol Wasser kristallisieren. Beim Trocknen im Vakuum bei 110° färbt sich die Base gelblich.

0,0268 g Subst. 1,16 ccm N (19°, 754 mm)

0,2190 g Subst. 0,0137 g Gewichtsverlust i. V. bei 110°

$C_{18}H_{17}O_2N \cdot H_2O$ (297) Ber. N 4,71% H_2O 6,06%

Gef. N 4,99% H_2O 6,26%

2-Tolyl-3-acetoxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. XVI

0,52 g 2-Tolyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser und fällt mit kalt, gesättigter, wässriger Pikrinsäure die Base als Pikrat. Es scheiden sich gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 168° ab. Ausbeute 0,9 g (90%). Aus Sprit umkristallisiert gelbe Nadeln F. P. 171°. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Sprit sinkt der Schmelzpunkt auf 170°.

0,0172 g Subst. 1,62 ccm N (20°, 737 mm)

$C_{26}H_{20}O_9N_4$ (532) Ber. N 10,53%

Gef. N 10,64%

2.) Mit p-Anisidin: 2-p-Tolyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat. XVII

Das Gemisch von 1,86 g p-Tolyl-furyl-keton, 3,7 g p-Anisidin, 2 ccm conc. Salzsäure und 6 ccm Sprit wird in der Bombe 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Aufarbeitung wie beim Benzoyl- und p-Toloyl-furan. Das gelbe Rohpikrat (2,7 g) wird zur Analyse zwei mal aus Essigester umkristallisiert; gelbe Nädelchen, F. P. 151°—152°.

0,0192 g Subst. geben 1,80 ccm N (19°, 754 mm)

$C_{25}H_{20}O_9N_4$ (520) Ber. N 10,77%

Gef. N 10,74%

C.) Aufspaltung des α-Anisoyl-furans.

Mit Anilin: 2-(4-Methoxy)phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. XVIII

In der Bombe werden 16,2 g p-Anisoyl-furan, 11,4 g salzsaures Anilin, 8,4 ccm Anilin und 16 ccm Sprit 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt.
Aufarbeitung wie beim 2-Phenyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. Ausbeute: 29,8 g (53%) gelbes Rohprodukt; aus Methanol umkristallisiert 12,3 g gelbe Kristalle (30%) F. P. 194°.

aus Mutterlauge: 4,5 g (11%) F. P. 191°—192° zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkristallisiert. F. P. 196°.

0,0264 g Subst. 2,68 ccm N (21°, 736 mm)
0,0213 g Subst. 0,0441 g CO_2; 0,073 g H_2O

$C_{24}H_{18}O_9N_4$ (506) Ber. C 56,92% H 3,56% N 11,07%
Gef. C 56,47% H 3,83% N 11,41%

Nebenprodukt (1-Phenyl-2-anisoyl-pyrrol):

Der braune, harzige Rückstand, der nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibt, wird in wenig heißem Sprit gelöst und mit Tierkohle eine Stunde gekocht. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Sprit mit Tierkohle und darauffolgendem Umkristallisieren aus Sprit: weiße Blättchen F. P. 117°.

5,268 mg Subst. 15,030 mg CO_2 2,530 mg H_2O
3,071 mg Subst. 0,149 ccm N (26,5°, 754 mm)

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. C 77,94% H 5,45% N 5,17%
Gef. 77,81% H 5,37% N 5,49%

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagiert der Stoff, wie Herr Dr. Rudolf Manteuffel freundlicherweise feststellte, unter Bildung zweier (stereoisomerer?) Dinitrophenylhydrazone. Er ist also 1-Phenyl-2-anisoyl-pyrrol.

0,1 g 1-Phenyl-2-anisoyl-pyrrol werden mit der berechneten Menge 2-4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung 1 Stunde in Methanol auf dem Wasserbad gekocht. Es scheidet sich ein Gemisch der 2-4-Dinitrophenylhydrazone ab, das aus Chloroform-Methanol umkristallisiert wird. Man erhält I. tiefweinrote Blättchen vom Schmelzpunkt 212°/213°, die zur Analyse nochmals aus Chloroform-Methanol umkristallisiert werden.

18,90 mg Sbst. 2,55 ccm N (27°/755 mm)
$C_{24}H_{19}O_5N_5$ Ber. N 15,32%
Gef. N 15,25%

Aus der Mutterlauge wird ein feuerrotes Kristallpulver (mikroskopisch gebündete, dünne Prismen) gewonnen, das den Schmelzpunkt 153°—154° zeigt und zur Analyse benutzt wird.

21,40 mg Sbst. 2,875 ccm N (26°/755 mm)
$C_{24}H_{19}O_5N_5$ Ber. N 15,32%
Gef. N 15,22%

2-Anisyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-hydroxyd. XIX

Gelbliche, glänzende Blättchen. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Essigester F. P. 152°.

0,0350 g Subst. 1,37 ccm N (19°, 758 mm)
$C_{18}H_{17}O_3N$ (295) Ber. N 4,75%
Gef. N 4,56%

2-Anisyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid. XX

Man löst die freie Base (F. P. 152°) in Alkohol, sättigt mit gasförmiger Salzsäure und verdampft den größten Teil des Alkohols. Aus der Lösung scheiden sich schwach bräunlich gefärbte Kristalle ab, die zur Analyse benutzt werden.

0,0274 g Subst. 1,04 ccm N (22°, 744 mm)
$C_{18}H_{16}O_2N$ (313) Ber. N 4,47%
Gef. N 4,30%

2-Anisyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chloroplatinat. XXI

Man löst das Chlorid in Alkohol und gibt eine alkoholische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure hinzu; es scheiden sich orangefarbene Kristalle ab, die aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Orangefarbene, baumförmige Kristalle F. P. 260°.

D. Aufspaltung des α-Veratroyl-furans.

Mit Anilin: 2-Veratryl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. XXII

Das Gemisch von 2,3 g Veratroyl-furan ($^1/_{100}$ Mol), 1,4 g salzsauren Anilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Ueberschuß) 1 ccm Anilin und 4 ccm Sprit wird in der Bombe 7 Stunden auf 100°—110° erhitzt. Aufarbeitung wie beim Benzoyl- und p-Toloyl-furan.

Ausbeute: 3,7 g gelbes Rohprodukt = 69%, aus Essigester + Alkohol 2,7 g (50%) gelbe Kristalle F. P. 125°—126°, nochmals aus Essigester + Alkohol umkristallisiert gelbe Kristalle F. P. 128°.

0,0210 g Subst. 1,86 ccm N (18°, 755 mm)
$C_{25}H_{19}O_{16}N_4$ (535) Ber. N 10,46%
Gef. N 10,32%

α-Veratroyl-furan und methylalkoholische Salzsäure.

1,6 g α-Veratroyl-furan (F. P. 114°) werden mit 3 ccm absolutem Methanol und 3—4 Tropfen methylalkoholischer Salzsäure (80% Methanol, 20% Chlorwasserstoff) 7 Stunden in der Bombe auf 100°—110° erhitzt. Beim Erkalten des Bombeninhalts scheiden sich Kristalle ab, die mit Methanol gewaschen werden. Sie zeigen den Schmelzpunkt 114°, sind also unverändertes α-Veratroyl-furan. Das Ausgangsmaterial wurde vollständig zurückgewonnen.

E. Aufspaltung des Furils[2]).

1.) Mit Anilin: 2-Furoyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat. XXIII

0,95 g Furil werden mit 0,5 g Anilin, 0,7 g salzsaurem Anilin und 20 ccm Toluolsprit zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird der Toluolsprit abdestilliert und der schwarzbraune Rückstand mit 20 ccm Wasser aufgekocht. Man filtriert von harzigen Bestandteilen ab und gibt solange kalt gesättigte, wässrige Pikrinsäure hinzu, als noch ein gelber Niederschlag entsteht. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 1,26 g (51%) dunkelgelbes Rohpikrat vom Schmelzpunkt 240°. Durch Umkristallisieren aus Methanol + Wasser mit Zusatz von Tierkohle entstehen daraus gelbe Nädelchen vom F. P. 249° (Zers.)

4,726 mg Subst. 9,260 mg CO_2 0,009 mg H_2O
2,885 mg Subst. 0,290 ccm N (23°, 760 mm)

$C_{22}H_{14}O_{10}N_4$ (494) Ber. C 53,44% H 2,83% N 11,35%
Gef. C 53,44% H 2,98% N 11,59%

Einwirkung von Anilin auf Furil.

1,9 g ($^1/_{100}$ Mol) Furil vom Schmelzpunkt 162°—163° wurden mit einem ccm Anilin und 40 ccm absoluten Alkohol zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle vom Schmelzpunkt 162°—163° ab; durch Abdestillieren des Alkohols konnten aus dem Rückstand nochmals Kristalle vom Schmelzpunkt 162°—163° gewonnen werden. Im Ganzen werden 1,7 g unverändertes Furil zurückerhalten. Das Anilid kann also durch Erhitzen von Furil und Anilin in Alkohol nicht entstehen.

---

[2]) E. Fischer A. 211, 221.

2.) Mit p-Anisidin: 2-Furoyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat. XXIV

0,95 g Furil ($^1/_{200}$ Mol) werden mit 0,66 g p-Anisidin und 0,85 g salzsaurem p-Anisidin in 20 ccm Toluolsprit zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird aus der dunklen Lösung das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abgedampft und der dunkle Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgekocht. Man filtriert von harzigen Bestandteilen ab und kocht das Filtrat eine Stunde mit Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle wird das braune Filtrat mit kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäure solange versetzt, als noch ein gelber Niederschlag sich abscheidet. Nach dem Trocknen auf Ton erhält man 1,55 g dunkelgelbes Rohpikrat, das aus Essigester + Alkohol umkristallisiert wird. Es scheiden sich gelbe Nädelchen (0,46 g) ab, die aber sehr unscharf schmelzen (127°—140°). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel scheiden sich außer gelben Nädelchen, die denselben unscharfen Schmelzpunkt besitzen, dunkle Kristalle (0,1 g) ab; Schmelzpunkt 186° (scharf). Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man nochmals 0,38 g dunkelbraune Kristalle (F. P. 186°) neben 0,02 g an gelben Nädelchen. Die Gesamtmenge der dunkelbraunen Kristalle wird durch Schlemmen mit Essigester von den gelben Kristallen vollständig befreit und zur Analyse nochmals aus Essigester + Alkohol umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune, strahlige Kristalle vom Schmelzpunkt 187°. Die Analyse stimmt auf 2-Furoyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat.

0,0203 g Subst. 1,191 ccm N (22°, 750 mm)
$C_{23}H_{16}O_{11}N_4$ (524) Ber. N 10,69%
Gef. N 10,74%

Lebenslauf

Ich Karl Heinrich Leditschke, bin am 19. November 1913 als Sohn des Steuerassistenten August Leditschke und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Voß zu Frankfurt a. M. geboren und bin arischer Abstammung. Ich besuchte drei Jahre die hiesige Volksschule und trat Ostern 1923 in die Helmholtz-Oberrealschule zu Frankfurt a. M. ein, die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Da mich schon in der Schule Naturwissenschaften stark interessierten, entschloß ich mich, an der Universität Frankfurt a. M. Chemie zu studieren. Hier beendete ich mein viertes Semester mit dem ersten chemischen Verbandsexamen. Am Ende des Winter-Semesters 1934/35 bestand ich das zweite chemische Verbandsexamen an derselben Universität; anschließend begann ich meine Doktor-Arbeit unter Leitung von Professor. Dr. W. Borsche, die ich im Mai 1936 abschloß.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Borsche, dem ich die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke und der mich durch Rat und Tat unterstützte, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.